

METHANOL REFORMING CATALYST

Patent number: JP63256136
Publication date: 1988-10-24
Inventor: HAYASAKA TOSHIAKI; YANAGINO YUKI; KAWADA NOBORU
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO
Classification:
- international: **B01J25/02; C01B3/22; B01J25/00; C01B3/00; (IPC1-7): B01J25/02; C01B3/22**
- european:
Application number: JP19870092279 19870414
Priority number(s): JP19870092279 19870414

Report a data error here

Abstract of JP63256136

PURPOSE:To produce the title methanol reforming catalyst having excellent low-temp. activity and which is not deteriorated for a long period by incorporating a Raney-type catalyst consisting of the copper, nickel, and zinc obtained by immersing a copper-nickel-zinc alloy with an alkaline soln.
CONSTITUTION:A copper-nickel-zinc alloy is gradually added to an aq. soln. of sodium hydroxide, and the soln. is then agitated to reform the alloy. The alloy is filtered, and then washed with water until the pH is controlled to about 7 to obtain a reformed alloy. Graphite is added to the reformed alloy to obtain a catalyst precursor, and the precursor is reduced to prepare the catalyst. By this method, the methanol reforming catalyst exhibiting high activity in a wide temp. range, which is not deteriorated for a long period, and having excellent selectivity to carbon monoxide and hydrogen can be obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑮ 公開特許公報(A) 昭63-256136

⑯ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和63年(1988)10月24日

B 01 J 25/02

Z-7918-4G

C 01 B 3/22

A-7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑱ 発明の名称 メタノール改質用触媒

⑲ 特 願 昭62-92279

⑳ 出 願 昭62(1987)4月14日

㉑ 発 明 者 早 坂 俊 明 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218番地の2

㉒ 発 明 者 柳 野 友 樹 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地

㉓ 発 明 者 川 田 襄 千葉県市原市桜台1丁目11番地の7

㉔ 出 願 人 出 光 興 産 株 式 有 限 公 司 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉕ 代 理 人 弁 理 士 福 村 直 樹

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール改質用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 銅-ニッケル-亜鉛合金をアルカリ溶液で展開した銅とニッケルと亜鉛とからなるラネー型触媒を含有することを特徴とするメタノール改質用触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、メタノール改質用触媒に関し、さらに詳しく言うと、メタノールを改質して水素と一酸化炭素とを選択的に製造するのに好適に利用することができるメタノール改質用触媒に関する。

〔従来の技術およびその問題点〕

従来、発電用ボイラー、内燃機関などの燃料や還元ガス製造用原料には、原油あるいは原油から精製された石油類が使用されてきた。

ところが、近年の原油価格の変動に起因して燃

料の多様化の要請が高まり、特にメタノールは、石炭や天然ガスから合成することができるばかりではなく、ナフサよりもはるかに低い温度で水素および一酸化炭素を含むガスに改質できるので、熱源として廃熱の利用が可能であり、また、ナフサのように炭化水素化合物を含有していないので、高純度の還元ガスを製造することができる等の優位性を有していることから注目されている。

そして、これまでに、メタノールを改質する触媒として、たとえばアルミナなどの担体に白金族元素を担持したもの(特開昭60-82138号公報、特開昭59-199043号公報、特開昭58-174237号公報等参照)、銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの半金属元素あるいはそれらの化合物からなるもの(特開昭58-218742号公報、特開昭57-174138号公報、特開昭57-174139号公報等参照)などが提案されているが、これらの触媒はいずれも、

①低活性に乏しい、②水素または一酸化炭素の選択性が低い、③熱的劣化を起し易い、④調製法が複雑である、等の欠点を有していた。

〔発明の目的〕

この発明の目的は前記問題を解消し、優れた低温度活性を有するとともに長期間にわたって劣化することがなく、しかも水素または一酸化炭素の選択性に優れたメタノール改質用触媒を提供することである。

〔前記目的を達成するための手段〕

前記目的を達成するために、この発明者が鋭意検討を重ねた結果、特定のラネー型触媒を含有する触媒は、酸化物を用いた従来の触媒に比較して高活性であるとともに、長期間にわたって劣化することがなく、しかも水素または一酸化炭素の選択性に優れていることを見出してこの発明に到達した。

すなわち、この発明の要旨は、銅-ニッケル-亜鉛合金をアルカリ溶液で展開した銅、ニッケル、亜鉛からなるラネー型触媒を含有することを特徴とするメタノール改質用触媒である。

前記合金中の、銅、ニッケルおよび亜鉛の含有割合は、銅 5～30重量%、ニッケル 5～50重量%

一酸化炭素の選択性が低下し、一方80重量%よりも多い場合には、表面上が小さくなり、得られる触媒の活性が低下することがある。

この発明の触媒は、前記展開合金を、たとえば分離→水洗→乾燥→成形→還元の順に処理することにより調整することができる。

前記分離は、ろ過、遠心分離、デカンテーション等の通常の固液分離方法を用いることができる。

前記水洗は、前記アルカリ溶液の除去を目的とし、たとえば蒸留水またはイオン交換水を用いた傾斜法により、pH7付近になるまで充分に行なうのが良い。

前記乾燥は、3～12時間かけて放置するいわゆる風乾で充分である。

前記成形にあたっては、たとえば、プレス成形法、打錠成形法などにより、前記展開合金に滑剤としてグラファイトを加えた後、錠剤状、ペレット状、粒状、細片状、板状などの種々の形状にすることができる。

および亜鉛30～90重量%である。

この発明においては、この合金を展開することにより、触媒として不活性な亜鉛をアルカリで溶出して使用する。亜鉛の溶出量は、通常、前記合金中の亜鉛の含有量の10～90重量%である。

前記展開は、通常、20～100℃の温度下に、前記合金を、たとえば酸性ソーダ水溶液、酸性カリ水溶液、炭酸カリウム水溶液などのアルカリ溶液で処理する通常の展開法に従って行なうことができる。

この展開により得られる展開合金中の、銅、ニッケルおよび亜鉛の含有割合は、銅10～50重量%、ニッケル20～80重量%および亜鉛10～80重量%である。銅およびニッケルの含有量は上記範囲より少ない場合には、得られる触媒の活性が低下することがある。一方、上記範囲よりも多い場合には、副生成物のメタンの生成が顕著になり、水素または一酸化炭素の選択性が低下することがある。また、亜鉛含有量が10重量%よりも少ない場合には、亜鉛成分の効果がうすれ、水素または

前記還元は、通常、200～500℃の温度下に、水素および/または一酸化炭素の雰囲気下に行なうことができる。また、このとき、不活性ガスで希釈してもよい。

前記不活性ガスとしては、たとえばヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

この発明の触媒を用いて、メタノールを改質するにあたっては、以下の条件下に反応が進行する。

すなわち、反応温度は、通常、200～800℃、好ましくは、300～400℃であり、反応圧力は、通常0～20 kg/cm²G、好ましくは、0～10 kg/cm²Gである。反応温度が200℃よりも低い場合には、触媒の活性が充分に得られない。一方、800℃よりも高い場合には、触媒の活性が低下して改質性能が劣化することがある。

メタノールの供給速度は空速間速度(LHSV)で、通常、0.1～20 hr⁻¹、好ましくは1～10 hr⁻¹である。LHSVが0.1 hr⁻¹よりも低い場

合には、反応が充分に進行しないことがある。一方、 20hr^{-1} よりも高くしても、それに相当する効果は奏されない。

この発明の触媒は、メタノールを改質して、たとえば内燃機関、発電用ボイラーの燃料に用いる一酸化炭素または燃料電池や半導体の製造の際の還元ガスに使用する水素ガスを得るのに好適に利用することができる。

【発明の効果】

この発明の触媒は、従来のメタノール改質用触媒と異なり、触媒成分を酸化物の形で用いるものではない。

したがって、この発明によると、

- (1) 幅広い温度範囲において高い活性を示し、かつ長期間にわたって劣化することがなく、
- (2) しかも、一酸化炭素および水素の選択性に優れ、
- (3) メタノールの改質を効率よく行なうことができるばかりではなく、

この展開合金に、グラファイト 0.8 g を加え、打錠成形を行なって触媒前駆体を得た。

続いて、この触媒前駆体 10 m l を、石英ガラス製反応管に充填するとともに、還元ガスとして水素：窒素 $=1:9$ （モル比）のガスをガス空間速度（GHSV） 1000 hr^{-1} で導入し、徐々に昇温して $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度下に5時間還元を行なってこの発明に係る触媒を調整した。

次に、この反応管内に、メタノール（試薬特級）を反応空間速度（LHSV） 6 hr^{-1} で導入して、各反応温度におけるメタノール転化率および生成物分布を測定することにより触媒性能を評価した。

結果を第1表に示す。

【比較例1】

硝酸銅（3水塩） 108.7 g 、硝酸ニッケル（6水塩） 174.5 g および硝酸亜鉛（6水塩） 133.9 g を含む水溶液 1.5 l を調整するとともに、炭酸ナトリウム（無水塩） 285 g を含む水溶液 1.5 l を調整し、それぞれの水溶液を $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加温した。

(4) 反応に施熱を利用することができるように、高純度の還元ガスを製造することができる、等の種々の効果を有する工業的に有利なメタノール改質用触媒を提供することができる。

【実施例】

次に、この発明の実施例および比較例を示し、この発明について、さらに具体的に説明する。

（実施例1）

20重量%力性ソーダ水溶液 200 m l を調整した後、これを $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ に昇温した。

次いで、この水溶液に、銅-ニッケル-亜鉛合金（銅5重量%、ニッケル15重量%、亜鉛80重量%） 100 g を、水素の発生量に留意しながら徐々に加え、その後、5時間攪拌して合金を展開した。

展開した合金を濾過し、pH7付近になるまで水洗を行なった後、一晩風乾して展開合金 32 g を得た。

ここで、得られた展開合金の組成はCu16重量%、Ni48重量%、Zn38重量%であった。

次いで、これらの水溶液を素早く混合し、沈殿を完全に終了させた後、熟成させた。

その後、濾過および水洗を行なって沈殿物 202 g を得た。

得られた沈殿物を $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度下に約12時間乾燥した後、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度下に2時間焼成して生成物 135 g を得た。

これに、グラファイト 2.7 g を加え、打錠成形して触媒前駆体を得た。

ここで、得られた触媒前駆体の組成は、原子比でCu:Ni:Zn $=3:4:3$ であった。

続いて、この触媒前駆体 10 m l を、石英ガラス製反応管に充填するとともに、還元ガスとして水素：窒素 $=1:9$ （モル比）のガスをガス空間速度（GHSV） 1000 hr^{-1} で導入し、徐々に昇温して $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度下に5時間還元を行なってこの発明に係る触媒を調整した。

次に、この反応管内に、メタノール（試薬特級）を反応空間速度（LHSV） 6 hr^{-1} で導入して、各反応温度におけるメタノール転化率および

生成物分布を測定することにより触媒性能を評価した。

結果を第1表に示す。

(以下、余白)

第 1 表

	温度 (°C)	転化率 (%)	生成物分布(モル%)					
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	DME	ジメチル エーテル
実施例1	299	68.62	67.05	32.51	0.37	0.07	--	--
	328	96.62	67.39	32.56	0.03	0.02	--	--
比較例1	303	37.30	67.72	31.60	0.03	0.05	0.02	0.52
	328	67.30	67.01	32.45	0.33	0.09	0.01	0.09
	359	91.49	66.98	32.71	0.24	0.09	0.02	0.02
	405	99.60	66.96	32.86	0.12	0.13	0.03	0.01

DME:ジメチルエーテル

第1表から明らかなように、この比較例においては、メタノールの転化率が低く、さらに副生物として、前記実施例1で確認した二酸化炭素およびメタンのほかに、ジメチルエーテルおよびギ酸メチルが確認された。

特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 福村直樹

手続補正書(自発)

昭和62年6月30日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

昭和62年特許願第92279号



2 発明の名称

メタノール改質用触媒

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号

名称 出光興産株式会社

代表者 出光 昭介

4 代理人

住所 東京都新宿区西新宿八丁目9番5号

セントラル西新宿3階

電話03-361-2738

氏名 弁理士(8759) 福村直樹



5 補正により増加する発明の数 なし

6 補正命令の日付 なし

7 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8 補正の内容

(1) 明細書第5頁第2行に記載の「炭面上」を「炭面炭」に補正する。

(2) 明細書第5頁第12行に記載の「傾斜法により」を「傾斜法またはろ過法により」に補正する。

(3) 明細書第7頁第1行から第3行に記載の「反応が充分に進行しないことがある。一方、 20hr^{-1} よりも高くしても、それに相当する効果は表されない。」を「得られる水素および一酸化炭素の量が低下し、一方、 20hr^{-1} よりも高い場合には、反応が充分に進行しないことがある。」に補正する。

(4) 明細書第8頁第11行に記載の「重鉛基」を「重鉛」に補正する。

- 以上 -